



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 51 564 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 D 251/18

⑲ Aktenzeichen: 101 51 564.2
⑳ Anmeldetag: 23. 10. 2001
㉔ Offenlegungstag: 30. 4. 2003

DE 101 51 564 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Schneider, Jörg, Dr., 69469 Weinheim, DE; Scherr,
Günter, Dr., 67065 Ludwigshafen, DE; Schupp,
Hans, Dr., 67549 Worms, DE; Eichfelder, Andreas,
67133 Maxdorf, DE; Robert, Alain, Dr., 67150
Niederkirchen, DE; Reif, Martin, Dr., 67354
Römerberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen
- ⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen durch Umsetzung von Di- oder Triaminotriazin-
en mit Dimethylcarbonat in Gegenwart eines Alkohols
und eines Alkali- oder Erdalkalimethanolats als Base.

DE 101 51 564 A 1

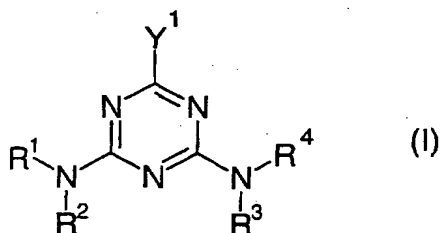
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen durch Umsetzung von Di- oder Triaminotriazinen mit Dimethylcarbonat in Gegenwart eines Alkanols und eines Alkali- oder Erdalkalimethanolats als Base.

[0002] Aus der EP-A-624 577 ist die Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen durch Umsetzung von Triazinen, beispielsweise Melamin, mit Kohlensäureestern in Gegenwart einer Base bekannt. In der Regel wird dort Melamin mit einem Kohlensäureester, z. B. Dimethylcarbonat, in Gegenwart des dem Kohlensäureester zugrundeliegenden Alkanols, hier z. B. Methanol, und in Gegenwart eines Alkali-alkanolats, basierend auf dem Kohlensäureester zugrundeliegenden Alkanol, hier z. B. Methanol, als Base zur Reaktion gebracht. Es wird weiterhin beschrieben, Melamin z. B. mit Dimethylcarbonat in Gegenwart eines höheren Alkohols, beispielsweise Butanol oder 2-Ethylhexanol, und des entsprechenden Natriumalkanolats, hier z. B. Natriumbutanolat oder Natrium-(2-ethylhexanolat) als Base umzusetzen.

[0003] Die dort beschriebene Verfahrensweise ist, wenn man andere Alkoxy-carbonylamino-triazine als Methoxy-carbonylamino-triazine oder Mischungen verschieden substituierter Alkoxy-carbonylamino-triazine herstellen will, nachteilig. Man muss nämlich dann entweder von Dimethylcarbonat als einem wohlfeilen und im technischen Maßstab leicht verfügbaren Edukt abweichen und die Umsetzung mit höheren Dialkylcarbonaten, die in der Regel teuer und im technischen Maßstab nur schwer verfügbar sind, durchführen oder anstelle der ebenfalls wohlfeilen und im technischen Maßstab leicht verfügbaren Alkalimethanolate, insbesondere Natriummethanolat, als Base müssen Alkanolate von höheren Alkoholen zur Anwendung gelangen, die in der Regel im Vergleich zu den Methanolaten ebenfalls teuer und schwerer verfügbar sind.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein neues Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen bereitzustellen, dass die genannten Nachteile nicht mehr aufweist und das gleichzeitig die Herstellung eines großen Spektrums von Mischungen gemischt funktionalisierter und/oder isomerer Alkoxy-carbonylamino-triazine erlaubt.

[0005] Es wurde nun gefunden, dass die Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen der Formel I



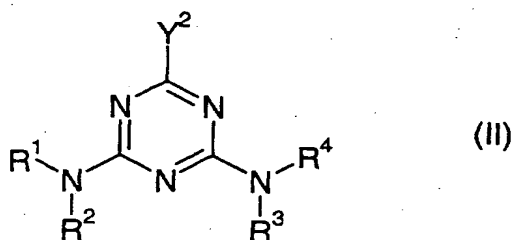
in der

Y¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder einen Rest der Formel NR⁵R⁶ und

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder einen Rest der Formel COOX oder X, worin X für C₁-C₁₂-Alkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann steht, bedeuten,

mit der Maßgabe, dass nicht alle Reste R¹ bis R⁴, oder wenn Y¹ für NR⁵R⁶ steht, nicht alle Reste R¹ bis R⁶ gleichzeitig Wasserstoff, Methoxycarbonyl oder den Rest X bedeuten,

durch Umsetzung eines Triazins der Formel II



in der

Y² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder Amino bedeutet, und

R¹ bis R⁴ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

mit Kohlensäureestern in Gegenwart eines Alkohols und einer Base vorteilhaft gelingt, wenn man das Triazin der Formel II mit Dimethylcarbonat und einem C₂-C₁₃-Alkanol, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalimethanolats als Base umsetzt.

[0006] Alle in den hier aufgeführten Formeln enthaltenen Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

[0007] Reste Y¹, Y² und X sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

[0008] Reste X sind weiterhin z. B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, 2-Methoxyethyl, 2-Et-

hoxylethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxaoctyl, 2- oder 3-Butoxypropyl oder 2- oder 4-Butoxybutyl. (Die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen – vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285.)

[0009] Reste Y¹ und Y² sind weiterhin z. B. Phenyl, 2-, 3-, oder 4-Methylphenyl, 2-, 3-, oder 4-Ethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3-, oder 4-Ethoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Fluorphenyl oder 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl.

[0010] Geeignete C₂-C₁₃-Alkanole, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung gelangen können, sind beispielsweise Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Isopentanol, Neopentanol, tert-Pentanol, Hexanol, 2-Methylpentanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Isooctanol, Nonanol, Isononanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Isotridecanol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, 2- oder 3-Methoxypropanol, 2- oder 3-Ethoxypropanol, 2- oder 3-Propoxypropanol, 2- oder 4-Methoxybutanol, 2- oder 4-Ethoxybutanol, 3,6-Dioxaheptanol, 3,6-Dioxaoctanol, 3,7-Dioxaoctanol, 4,7-Dioxaoctanol, 2- oder 3-Butoxypropanol oder 2- oder 4-Butoxybutanol zu nennen.

[0011] Bevorzugt ist die Verwendung von C₂-C₁₃-Alkanolen, wobei die Verwendung von C₂-C₇-Alkanolen besonders zu nennen ist.

[0012] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Alkohole können entweder einzeln oder auch als Mischungen untereinander zur Anwendung gelangen. Im letzteren Fall können die Anzahl der Mischungspartner sowie die Mischungsverhältnisse beliebig sein.

[0013] Geeignete Alkali- oder Erdalkalimethanolate, die erfindungsgemäß zur Anwendung gelangen können, sind z. B. Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciummethanolat. Die Verwendung von Alkalimethanolen, insbesondere von Natriummethanolat ist bevorzugt.

[0014] Alkali- oder Erdalkalimethanolat kann entweder in festem Aggregatzustand oder in gelöster oder suspendierter Form zur Anwendung gelangen.

[0015] Bevorzugte Lösungsmittel/Verdünnungsmittel sind in diesem Fall insbesondere die oben näher bezeichneten Alkohole, allein oder als Mischung untereinander. Es können jedoch auch andere an sich bekannte und übliche inerte Verdünnungsmittel zur Anwendung gelangen.

[0016] Es ist weiterhin auch möglich, eine methanolische Lösung von Alkali- oder Erdalkalimethanolat in das erfindungsgemäße Verfahren einzubringen. Bei Durchführung dieser Variante ist der Gewichtsanteil an Methanol, bezogen auf das Gesamtgewicht aller im Verfahren verwendeter Alkohole (einschließlich Methanol) kleiner oder gleich 20 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 15 Gew.-%.

[0017] Bevorzugt ist eine Verfahrensweise bei der die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators vorgenommen wird.

[0018] Beispielsweise können Phasentransferkatalysatoren der Art, wie sie z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 19, Seiten 239 bis 248, beschrieben sind, verwendet werden.

[0019] Weitere Katalysatoren können Metallsalze oder -komplexe sein, vorzugsweise Oxide, Chalkogenate, Carbonate oder Halogenide der Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetalle. Zu nennen sind hier beispielsweise insbesondere Lithiumchlorid, Magnesiumchlorid oder Natriumcarbonat.

[0020] Im erfindungsgemäßen Verfahren kommen je Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 1 bis 50 mol, vorzugsweise 3 bis 30 mol, Alkanol zum Einsatz.

[0021] Weiterhin kommen im erfindungsgemäßen Verfahren je Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 0,1 bis 10 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol, Dimethylcarbonat zum Einsatz.

[0022] Weiterhin kommen im erfindungsgemäßen Verfahren je Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 0,1 bis 10 mol, vorzugsweise 1 bis 3 Moläquivalent, Alkali- oder Erdalkalimethanolat zum Einsatz.

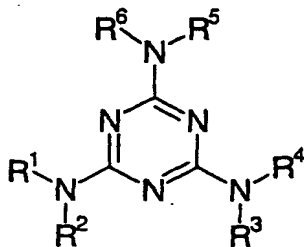
[0023] Falls das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Katalysators wird, kommen im allgemeinen 10⁻¹ bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10⁻³ bis 1 Gew.-%, Katalysator, jeweils bezogen auf das Gewicht des Triazins der Formel II, zur Anwendung.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 20 bis 180°C, vorzugsweise 50 bis 150°C, durchgeführt.

[0025] Man arbeitet üblicherweise unter atmosphärischem Druck, wobei jedoch die Anwendung von erhöhtem Druck, in der Regel bis zu 8 bar, möglich ist.

[0026] Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Triazinen der Formel II, in der Y² Amino bedeutet, als Edukt im erfindungsgemäßen Verfahren.

[0027] Von ganz besonderem Interesse ist die Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen der Formel III



in der

R¹ bis R⁶ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, dass drei dieser Reste jeweils Wasserstoff und

die restlichen drei dieser Reste jeweils einen Rest der Formel COOX bedeuten, worin X die obengenannte Bedeutung besitzt, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0028] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Alkoxy-carbonylamino-triazinen kann in verschiedenen Varianten (A-F) erfolgen.

5 [0029] Zweckmäßig wird das Verfahren so durchgeführt, dass man in der Variante A) Triazin II und das gelöste Erdalkali- oder Alkalimethanolat und Alkanol zusammen gibt und dann destillativ je nach gewünschter Produktverteilung die Alkanolverhältnisse einstellt. Anschließend wird durch Erhöhung der Temperatur, sowie Zugabe von Dimethylcarbonat die Reaktion gestartet.

10 [0030] In Variante B) verfährt man wie unter A) jedoch werden alle Komponenten vorgelegt und die Alkanolverhältnisse während der Reaktion destillativ eingestellt.

[0031] In Variante C) wird, anstatt einer destillativen Einstellung der Alkanolverhältnisse vor oder während der Reaktion, das Erdalkali- oder Alkalimethanolat teilweise gelöst und teilweise fest zudosiert.

[0032] In Variante D) werden Triazin II, Alkanol und Dimethylcarbonat vorgelegt. Die vollständige Zugabe des Erdalkali- oder Alkalimethanolats in gelöster oder ungelöster Form erfolgt erst während der Reaktion.

15 [0033] In Variante E) werden vor oder während der Reaktion Katalysatoren zugegeben.

[0034] In Variante F) werden vor oder während der Reaktion unterschiedliche Alkalimethanolate zugegeben (z. B. Lithiummethanolat und Natriummethanolat).

[0035] Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann nach Neutralisation mit einer beliebigen Säure, z. B. verdünnte Salpetersäure, durch Extraktion, Waschen oder/und durch Filtration erfolgen.

20 [0036] In der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahrensweise kann die Steuerung der in das Triazingerüst einzubringenden Alkylreste (in Form der Alkoxy-carbonylgruppe) nur zu Beginn der Umsetzung durch die Art des zu verwendenden Alkohols und/oder Dialkylcarbonats erfolgen. Im erfindungsgemäßen Verfahren dagegen kann die Steuerung der in das Triazingerüst einzubringenden Alkylreste (in Form der Alkoxy-carbonylgruppe) sowie auch ihr Verhältnis untereinander sowohl vor als auch noch während der Umsetzung erfolgen.

25 [0037] Die Steuerung vor der Reaktion kann durch die Art des einzubringenden Alkohols/Alkoholgemisches erfolgen. Die Steuerung während der Umsetzung kann beispielsweise durch Abdestillieren von leichter flüchtigen Alkoholen aus dem Reaktionsgemisch, enthaltend Alkoholgemische, erfolgen.

[0038] Das neue Verfahren, das sowohl in kontinuierlicher wie auch in diskontinuierlicher Arbeitsweise vorgenommen werden kann, liefert die Zielprodukte in hoher Ausbeute und Reinheit.

30 [0039] Bei den mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen Alkoxy-carbonylamino-triazinen handelt es sich um wertvolle Lackrohstoffe.

[0040] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

35 [0041] Alle Reaktionen wurden vorzugsweise unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Bei Alkyl-carbonylamino-triazin-Gemischen ließen sich die einzelnen Komponenten mittels HPLC (20 µl Schleife; UV-Detektor (250 nm); 1 ml/min. Acetonitril. wässr. Kalium-dihydrogenphosphat (0,05 mol/l) = 1 : 1; Säule Purospher-RP18e) trennen. Die Stoffidentifikation erfolgte durch hochauflösende Massenspektrometrie, teilweise in Form einer direkten HPLC-MS-Kopplung oder mittels ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie.

Beispiel 1

40 [0042] 25 g (0,2 mol) Melamin, 1200 ml Butanol und 180,1 g (1 mol) Natriummethanolat (30 gew.-%ig in Methanol) wurden bei einer Temperatur von 20°C vorgelegt. Anschließend wurde unter verminderten Druck (460 mbar) bis zu einer Destillatmenge von ca. 130 ml destilliert. Die Reaktionsmischung wurde auf ca. 90°C erhitzt und innerhalb einer Minute mit 59,5 g (0,66 mol) Dimethylcarbonat versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das inhomogene Reaktionsgemisch weitere 90 Minuten bei ca. 95°C gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf ca. 30°C wurden unter Rühren 210 g (1 mol) wässrige Salpetersäure (30 gew.-%ig) und 300 ml Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische homogene Phase weitere 2mal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Durch Einengen der organischen Phase resultierte eine 50 gew.-%ige butanolische Produktlösung, die überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin und 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin enthielt (HPLC, ¹H-, ¹³C-NMR).

Beispiel 2

55 [0043] 25 g (0,2 mol) Melamin, 1872 ml Heptanol und 180,1 g (1 mol) Natriummethanolat (30 gew.-%ig in Methanol) wurden bei einer Temperatur von 20°C vorgelegt. Anschließend wurde bis zu einer Destillatmenge von ca. 33 ml destilliert. Die Reaktionsmischung wurde bei ca. 90°C innerhalb einer Minute mit 59,5 g (0,66 mol) Dimethylcarbonat versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das inhomogene Reaktionsgemisch weitere 90 Minuten bei 100°C gerührt. Durch direkte Analyse der Reaktionsmischung ließen sich die Hauptkomponenten der Mischung identifizieren als 2,4,6-Tris(heptyloxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(heptyloxycarbonylamino)-1,3,5-triazin und 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-heptyloxycarbonylamino-1,3,5-triazin (HPLC, HPLC-MS).

Beispiel 3

65 [0044] Beispiel 3 wurde analog Beispiel I durchgeführt, jedoch wurden anstelle von Butanol 774 ml Ethanol verwendet. Durch direkte Analyse der Reaktionsmischung ließen sich die Hauptkomponenten der Mischung identifizieren als 2,4,6-Tris(ethoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(ethoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin und 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-ethoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (HPLC, HPLC-MS).

Beispiel 4

[0045] Beispiel 4 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden anstelle von Butanol 1002 ml 2-Propanol verwendet. Durch direkte Analyse der Reaktionsmischung ließen sich die Hauptkomponenten der Mischung identifizieren als 2,4,6-Tris(2-propoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(2-propoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin und 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-(2-propoxy)carbonylamino-1,3,5-triazin (HPLC, HPLC-MS).

Beispiel 5

[0046] Beispiel 5 wurde analog dem Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden anstelle von Natriummethanolat 385 g Lithiummethanolat (10 gew.-%ig in Methanol) verwendet. Durch direkte Analyse der Reaktionsmischung ließen sich die Hauptkomponenten der Mischung identifizieren als 2,4,6-Trisbutoxycarbonylamino-1,3,5-triazin, 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin und 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (HPLC, HPLC-MS).

Beispiel 6

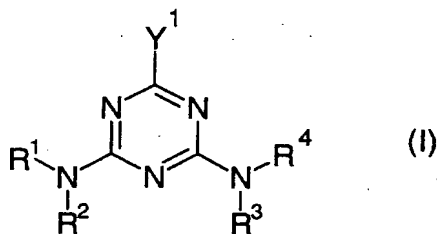
[0047] 25 g (0,2 mol) Melamin, 300 ml Butanol, 115,8 g (0,64 mol) Natriummethanolat (30 gew.-%ig in Methanol), 19,3 g (0,36 mol) Natriummethanolat und 59,5 g (0,66 mol) Dimethylcarbonat wurden bei 20°C vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde auf 95°C erhitzt ca. 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde aufgearbeitet, wie in Beispiel 1 erläutert, und enthielt überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin und 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (HPLC).

Beispiel 7

[0048] Beispiel 7 wurde analog Beispiel 6 jedoch bei einem Druck von ca. 2 bar und einer Reaktionstemperatur von 125°C durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde aufgearbeitet, wie in Beispiel 1 erläutert, und enthielt überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin und 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin enthielt (HPLC).

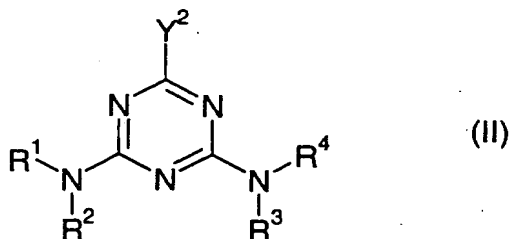
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen der Formel I



in der

Y¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder einen Rest der Formel NR⁵R⁶ und
 R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder einen Rest der Formel COOX oder X, worin X für C₁-C₁₃-Alkyl steht, bedeuten,
 mit der Maßgabe, dass nicht alle Reste R¹ bis R⁴, oder wenn Y¹ für NR⁵R⁶ steht, nicht alle Reste R¹ bis R⁶ gleichzeitig Wasserstoff, Methoxycarbonyl oder den Rest X bedeuten,
 durch Umsetzung eines Triazins der Formel II



in der

Y² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder Amino bedeutet, und
 R¹ bis R⁴ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

mit Kohlensäureestern in Gegenwart eines Alkohols und einer Base, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das Triazin der Formel II mit Dimethylcarbonat und einem C₂-C₁₃-Alkanol, dessen Kohlenstoffgerüst durch I oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalimethanols als Base umsetzt.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein C₂-C₁₃-Alkanol verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkalimethanolat als Base verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 20 bis 180°C durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit 1 bis 50 mol Alkanol, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit 0,1 bis 10 mol Dimethylcarbonat, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit 0,1 bis 10 Moläquivalent Alkali- oder Erdalkalimethanolat, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators durchführt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65